

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
12 juin 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/047741 A1**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 8/22,  
8/00, 19/18, C01B 15/023(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TECH-  
NIP FRANCE [FR/FR]; 170, place Henri Régault, La  
Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/04159(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DIET-  
RICH, Marc [FR/FR]; 23, allée de la Forêt, F-78610  
Auffargis (FR). HERNANDEZ, José, Luis [ES/ES];  
Serrablo 98, Huesca, 22600 Sabinanigo (ES).(22) Date de dépôt international :  
3 décembre 2002 (03.12.2002)

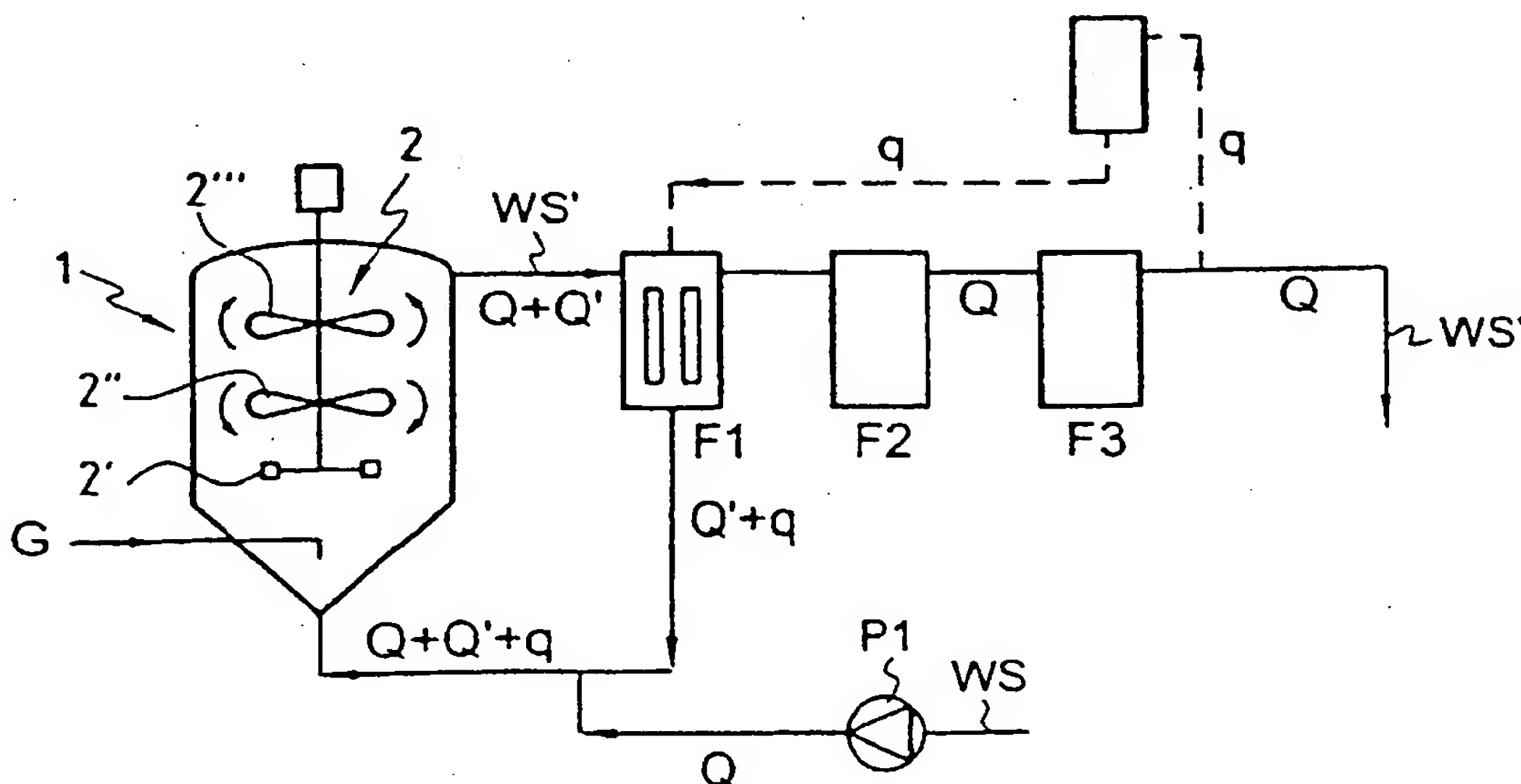
(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataires : JACOBSON, Claude etc.; Cabinet  
Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex  
09 (FR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/15660 4 décembre 2001 (04.12.2001) FR(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CHEMICAL REACTION BETWEEN A GAS AND AT LEAST A COMPOUND IN  
SOLUTION, CARRIED OUT IN THE PRESENCE OF A SOLID CATALYST(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE REACTION CHIMIQUE ENTRE UN GAZ ET AU MOINS UN COMPOSE EN  
SOLUTION, MIS EN OEUVRE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR SOLIDE

(57) Abstract: The invention concerns an improvement, both in terms of method and device, to gas/liquid (G/L) reactions, the liquid (L) containing in solution at least a chemical compound, capable of reacting with the gas (G), in the presence of a solid catalyst, maintained in suspension is said liquid (L), reactions produced with separation (recovery) of said solid catalyst by filtration. Said improvement comprises recycling of a reacted fraction of the solution, without using either a pump or any additional ejector. Said recycled fraction ensures tangential leaching of the primary filter(s) (F1).

[Suite sur la page suivante]

EXPRESS MAIL LABEL  
NO.: EV 480 462 950 US

WO 03/047741 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) **Abrége :** On propose, selon l'invention, un perfectionnement, tant en termes de procédé que de dispositif, aux réactions gaz/liquide (G/L), le liquide (L) renfermant en solution au moins un composé chimique, susceptible de réagir avec le gaz (G), en présence d'un catalyseur solide, maintenu en suspension dans ledit liquide (L), réactions mis en oeuvre avec séparation (récupération) dudit catalyseur solide par filtration. Ledit perfectionnement comprend le recyclage d'une fraction de la solution ayant réagi, sans faire intervenir ni pompe, ni éjecteur supplémentaire. Ladite fraction recyclée assure le léchage tangentiel du(des) filtre(s) primaire(s)(F1).

**Procédé et dispositif de réaction chimique entre un gaz et au moins un composé en solution, mis en œuvre en présence d'un catalyseur solide**

5                   La présente invention a pour objet :

- un procédé de réaction chimique entre un gaz et au moins un composé en solution, mis en œuvre en continu, dans un réacteur agité, en présence d'un catalyseur solide maintenu, dispersé, en suspension au sein de la solution renfermant ledit composé ; ledit procédé incluant la
- 10   séparation dudit catalyseur de ladite solution ayant réagi ;
- un dispositif convenant à la mise en œuvre dudit procédé.

La présente invention a été plus particulièrement développée, dans le contexte de la production de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par le procédé à l'anthraquinone, au niveau de l'hydrogénation catalytique de la

15   solution de travail (ou "working solution"). Son champ d'application n'est toutefois nullement limité audit contexte. L'homme du métier comprendra aisément, à la lecture de ce qui suit, que l'invention a pour champ d'application tout contexte de réaction gaz/liquide (G/L), le liquide (L) renfermant en solution au moins un composé chimique susceptible de

20   réagir avec le gaz (G), en présence d'un catalyseur solide, maintenu en suspension dans ledit liquide (L).

Selon l'art antérieur, il a été décrit la mise en œuvre de procédés de réaction gaz/liquide (G/L) en présence de catalyseur solide ; ledit catalyseur solide étant immobilisé (on parle de catalyseur en lit fixe)

25   ou dispersé, en suspension au sein dudit liquide. Dans ce deuxième cas de figure, il se pose le problème de la séparation dudit catalyseur dudit liquide ayant réagi. Une telle séparation peut être mise en œuvre à l'aide d'hydrocyclones. Ceci est notamment illustré dans la demande WO 98/282 25. Une telle séparation peut également être basée sur des

30   opérations de filtration.

Le contexte de l'invention est plus précisément celui de réactions gaz/liquide (G/L), le liquide (L) renfermant en solution au moins un composé chimique, susceptible de réagir avec le gaz (G), en présence d'un catalyseur solide, maintenu en suspension dans ledit liquide (L), mis

en oeuvre avec séparation (récupération) dudit catalyseur solide par filtration.

Pour faciliter, d'une part, l'exposé ci-après de la présente invention, sous ses aspects de procédé et de dispositif, et, d'autre part, la  
5 compréhension de ladite invention, on se propose de préciser, dès maintenant, en référence à la figure 1 annexée, l'art antérieur le plus proche de l'invention, tel qu'exposé ci-dessus en termes généraux. Il est proposé, selon l'invention, un perfectionnement à cet art antérieur.

Selon ledit art antérieur, une solution WS (renfermant au moins  
10 un composé susceptible de réagir avec le gaz G intervenant) est traitée, en continu, dans le réacteur 1, par un gaz G, en présence d'un catalyseur solide. Ladite solution WS est mise en circulation, au débit Q, par les pompes P1 et P2.

Le traitement en cause peut tout à fait consister en l'hydrogéné-  
15 tion ( $G = H_2$ ) de la "working solution" (au moins un dérivé de l'anthraquinone dissous dans un mélange complexe de solvants organiques) intervenant pour la production de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) dans un procédé cyclique à l'anthraquinone ; ladite hydrogénation étant mise en oeuvre en présence d'un catalyseur à base de palladium, immobilisé sur  
20 des grains d'alumine ou d'alumino-silicate.

La solution WS est traitée, de manière efficace, dans le réacteur agité 1 au sein duquel catalyseur solide et gaz réactif (G) sont dispersés et maintenus en suspension.

A la sortie du réacteur 1, le catalyseur est séparé de la solution  
25 traitée WS', à l'aide d'une série de filtres, comportant successivement :

- au moins un filtre primaire F1, généralement de type à bougie en carbone ou métal fritté (filtre grossier, d'une porosité adaptée à celle des grains de catalyseur à bloquer, par exemple d'une porosité voisine de  $5\mu m$ ). Sur la variante avantageuse représentée, il intervient deux tels  
30 filtres primaires F1, montés en parallèle ;

- au moins un filtre secondaire, généralement du type filtre à cartouches, d'une porosité plus fine (par exemple, voisine de  $0,5\mu m$ ), destiné à arrêter les particules plus fines qui ont inexorablement, du fait de la forte agitation nécessaire dans le réacteur, été générées par  
35 abrasion des grains de catalyseur. Sur la variante avantageuse

représentée, il intervient deux tels filtres secondaires, F2 et F3, montés en série.

Le débit total Q de la solution entrant pour être traité dans le réacteur 1 est envoyé vers et traverse lesdits filtres F1, F2 et F3. Ledit  
5 débit Q traverse effectivement l'unique filtre F1 en service (unique filtre F1 intervenant ou unique filtre F1 en service d'une batterie d'au moins deux filtres montés en parallèle) ou se partage entre au moins deux filtres F1 en service d'une telle batterie de filtres. Dans ce dernier cas de figure, on considère que ledit débit Q traverse lesdits filtres en service, considérés  
10 dans leur ensemble.

Les filtres primaires F1 sont séquentiellement lavés à contre-courant, pour éviter le bouchage de leurs pores et ramener les grains de catalyseur bloqués dans le réacteur 1. Ce lavage séquentiel fait intervenir un débit q, prélevé, selon la variante représentée, sur le débit Q de  
15 solution traitée et filtrée WS".

En sus dudit lavage séquentiel, lesdits filtres primaires F1 doivent régulièrement (1 fois toutes les trois semaines dans le contexte de la production de  $H_2O_2$ ) subir un lavage chimique (acide et/ou basique) pour rester propres.

20 Lesdits filtres primaires F1 sont fortement sollicités dans la mesure où, globalement, l'intégralité du débit Q de solution traitée WS' les traversent et où les lavages chimiques sont des traitements relativement agressifs. Ils doivent être changés fréquemment.

Il en est de même pour les filtres secondaires F2 et F3. En effet,  
25 dans la mesure où l'efficacité du réacteur est liée à la force de l'agitation au sein de celui-ci, l'abrasion des grains de catalyseur intervenant est relativement conséquente.

L'exploitation de ce procédé de l'art antérieur soulève des problèmes techniques, notamment les quatre indiqués ci-après :

- 30
- le catalyseur solide intervenant, entraîné par le débit Q, a tendance à s'accumuler sur les filtres primaires. Ledit catalyseur ainsi accumulé n'est plus actif dans le réacteur et est responsable d'une perte de charge préjudiciable au maintien dudit débit Q ;
  - le nettoyage chimique et le remplacement des bougies des  
35 filtres primaires sont des opérations coûteuses ;



- le remplacement des cartouches des filtres secondaires est également une opération coûteuse ;

- compte-tenu du rapport des débits  $q$  et  $Q$ , chaque lavage à contre-courant dérègle le fonctionnement du réacteur, par retour au sein dudit réacteur de solution  $WS''$  et de catalyseur.

L'invention a été développée, dans le contexte précisé ci-dessus en référence à ladite figure 1, pour obvier auxdits problèmes techniques.

Selon son premier objet, ladite invention concerne donc un procédé de réaction chimique entre un gaz et au moins un composé en solution, mis en oeuvre en continu, dans un réacteur agité, en présence d'un catalyseur solide maintenu, dispersé, en suspension au sein de la solution renfermant ledit composé.

De façon classique, ledit procédé comprend :

- l'alimentation dudit réacteur, en sa partie basse, en ladite solution à faire réagir et en ledit gaz ;
- la mise en contact, au sein dudit réacteur, de ladite solution, dudit gaz et dudit catalyseur, aux fins de la mise en oeuvre de ladite réaction chimique ;
- la récupération, en partie haute dudit réacteur, de la solution ayant réagi ;
- la filtration de celle-ci par passage au travers successivement d'au moins un filtre primaire et d'au moins un filtre secondaire ;
- la récupération de la solution ayant réagi, ainsi débarrassée dudit catalyseur ;
- le contre-lavage séquentiel dudit(desdits) filtre(s) primaire(s) avec un débit pulsé prélevé sur ladite solution ayant réagi filtrée et/ou sur la solution d'alimentation à faire réagir ; ledit contre-lavage visant à renvoyer le catalyseur retenu sur le(s)dit(s) filtre(s) primaire(s) dans ledit réacteur.

Ces étapes successives du procédé de l'invention sont communes au procédé de l'art antérieur, tel que schématisé sur la figure 1.

De façon caractéristique, ledit procédé de l'invention comprend en outre un recyclage d'une fraction de la solution ayant réagi vers la partie basse dudit réacteur, à un débit supérieur à celui d'alimentation

dudit réacteur en la solution à faire réagir ; ledit recyclage étant assuré par la mise en oeuvre, au sein dudit réacteur, d'une agitation adéquate et ladite fraction de la solution ayant réagi étant détournée, pour ledit recyclage, au niveau du(des)dit(s) filtre(s) primaire(s) et assurant ainsi un  
5 léchage tangentiel du(des)dit(s) filtre(s) primaire(s).

De façon caractéristique, dans le cadre du procédé de l'invention, un léchage tangentiel du(des) filtre(s) primaire(s) est assuré avec un débit conséquent de solution ayant réagi, recyclé en partie basse du réacteur ; l'agitation au sein dudit réacteur assurant à elle seule ledit  
10 recyclage au débit conséquent.

De façon nullement limitative, on précise ici que ce débit de recyclage de la solution ayant réagi est généralement de 3 à 10 fois supérieur au débit d'alimentation du réacteur en la solution à faire réagir. Il est avantageusement de 5 à 10 fois supérieur audit débit d'alimentation.

15 Le point clé de la mise en oeuvre du procédé de l'invention est l'agitation au sein du réacteur. Ladite agitation est de façon classique responsable de l'intensité des contacts gaz/liquide/catalyseur. Elle doit par ailleurs, de façon plus originale, assurer l'effet de pompage escompté (le recyclage d'une partie de la solution ayant réagi).

20 Dans le cadre d'une mise en oeuvre optimisée du procédé de l'invention, ladite agitation doit, à la fois, assurer :

- la dispersion du gaz et du catalyseur au sein de la solution (dispersion optimisée pour une optimisation des contacts mentionnés ci-dessus) ;

- 25 - l'effet de pompage escompté (pour le recyclage) ; et
- une recirculation interne (au sein du réacteur) de la solution.

En effet, il est vivement opportun que le temps de séjour de ladite solution au sein dudit réacteur soit suffisant pour un bon déroulement de la réaction gaz/liquide.

30 L'homme du métier, à la considération de ce qui précède, a déjà saisi tout l'intérêt du procédé de l'invention. Sa mise en oeuvre présente de nombreux avantages. Notamment :

- a) le débit d'alimentation du réacteur étant considérablement augmenté - il est maintenant la somme du débit d'alimentation en la  
35 solution à faire réagir et du débit de solution recyclée (généralement de 3

à 10 fois supérieur audit débit d'alimentation) - le contre-lavage séquentiel du(des) filtre(s) primaire(s) a son effet perturbateur considérablement diminué, voire annulé ;

5 b) la filtration mise en oeuvre au niveau du(des)dit(s) filtre(s) primaire(s) est mixte. Le(s) filtre(s) est (sont) traversé(s) par un débit de solution traitée correspondant au débit d'alimentation du réacteur et l'éché(s) par un débit de solution traitée plus conséquent. Ce l'échage minimise toute accumulation de grains et de fines de catalyseur, nettoie en continu le(s)dit(s) filtre(s), recycle vers le réacteur lesdits grains et  
10 fines. Ainsi, la concentration en catalyseur au sein du réacteur est optimisée ; la durée de vie des filtres primaire(s) et secondaire(s) est considérablement augmentée (la fréquence des lavages chimiques des bougies des filtres primaires est fortement diminuée ainsi que celle des changements des cartouches de filtres secondaires. Dans le contexte de  
15 l'hydrogénation de la solution de travail d'un procédé cyclique à l'anthraquinone de production de  $H_2O_2$ , un changement annuel et un lavage chimique annuel se sont révélés suffisants) ; le problème de la perte de charge évoqué ci-dessus (par passage de la solution traitée au travers du catalyseur accumulé) n'existe plus ;

20 c) compte tenu du recyclage d'une fraction de la solution ayant réagi, la réaction mise en oeuvre au sein du réacteur peut être plus facilement contrôlée ; notamment vis-à-vis de la formation de sous-produits ;

25 d) il est possible d'optimiser l'agitation au sein du réacteur pour assurer une très bonne répartition des divers composants liquide, solide, gazeux, tout en limitant l'abrasion du catalyseur ;

e) en référence aux points b) à d) ci-dessus, la consommation en catalyseur est diminuée (par rapport à ce qu'elle est dans un procédé du type de celui schématisé sur la figure 1).

30 Le procédé de l'invention convient tout particulièrement pour la mise en oeuvre d'hydrogénations. Dans de tels contextes, le gaz intervenant consiste en de l'hydrogène ou, en tout état de cause, renferme de l'hydrogène ; la solution intervenant renferme, elle, au moins un composé susceptible de réagir avec ledit hydrogène.



Le procédé de l'invention convient tout particulièrement pour l'hydrogénation d'au moins un dérivé de l'anthraquinone, en solution dans la solution de travail, dans le cadre de la préparation de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Ce cadre est notamment précisé dans les demandes  
5 WO98/28225 et EP016 622. Dans ledit cadre, en mettant en oeuvre le procédé de l'invention, la demanderesse a obtenu des résultats très intéressants. En fonction de la composition de la solution de travail, elle a obtenu des degrés d'hydrogénation aussi élevés que 10 à 15g/l (g de  $H_2O_2$ /litre de solution de travail), en limitant la formation de sous-produits.

10 On en vient maintenant à la description, en termes généraux, du second objet de la présente invention, à savoir un dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus (premier objet de ladite invention).

Ledit dispositif comprend, de façon classique :

- 15 - un réacteur équipé de moyens d'agitation, de moyens d'alimentation en solution, de moyens d'alimentation en gaz et de moyens pour délivrer la solution ayant réagi ; lesdits moyens d'alimentation en solution et en gaz étant agencés en partie basse dudit réacteur tandis que lesdits moyens pour délivrer la solution ayant réagi le sont en partie  
20 haute;
- un ensemble de filtration monté, en sortie dudit réacteur, sur lesdits moyens pour délivrer la solution ayant réagi et comportant au moins un filtre primaire (généralement, une batterie d'au moins deux filtres primaires, montés en parallèle, de sorte que l'on puisse passer d'un  
25 filtre à un autre filtre sans arrêter le procédé) et au moins un filtre secondaire (généralement, plusieurs filtres secondaires, montés en série) ;
- des moyens pour mettre en oeuvre un contre-lavage séquentiel dudit(desdits) filtre(s) primaire(s) avec un débit pulsé prélevé en aval dudit ensemble de filtration sur la solution ayant réagi filtrée et/ou  
30 en amont dudit réacteur sur la solution à faire réagir.

En cela, le dispositif de l'invention est du type de celui de l'art antérieur, tel que schématisé sur la figure 1.

De façon caractéristique, ledit dispositif de l'invention comprend en outre des moyens pour recycler, avec léchage tangentiel du(des)  
35 filtre(s) primaire(s), un débit de solution ayant réagi vers le bas dudit

réacteur et les moyens d'agitation dudit réacteur assurent, à eux seuls, ledit recyclage.

Lesdits moyens consistent en un circuit adéquat qui permet d'assurer, successivement :

- 5           - le détournement, d'une fraction de la solution ayant réagi, en sortie haute du réacteur ;
- le léchage tangentiel du(des) filtre(s) primaire(s) en service par ladite fraction détournée ;
- le recyclage en partie basse du réacteur de ladite fraction
- 10   détournée.

Cette fraction peut être réintroduite dans ledit réacteur, indépendamment ou non, de l'alimentation dudit réacteur en la solution à faire réagir. Selon une variante avantageuse, il est prévu une unique alimentation, en partie basse du réacteur, en un mélange de ladite

15   fraction recyclée et de ladite solution à faire réagir ; ledit mélange ayant été constitué en amont.

Les moyens d'agitation du réacteur, aptes à assurer ladite agitation et le recyclage de la fraction détournée, sont également avantageusement aptes à assurer une recirculation interne. Ils consistent

20   avantageusement en un agitateur à plusieurs étages (généralement à au moins trois étages).

Dans le cadre d'une variante de réalisation optimisée, lesdits moyens d'agitation comprennent :

- un mobile de dispersion, actif en partie basse du réacteur ;
- 25       - un étage intermédiaire, apte à assurer une recirculation interne dans le réacteur et à contribuer au pompage de la solution ayant réagi vers le(s) filtre(s) primaire(s) ;
- un étage supérieur, apte à assurer le pompage de ladite solution ayant réagi vers le(s)dit(s) filtre(s) primaire(s).

30       Ledit mobile de dispersion assure une bonne dispersion du catalyseur et du gaz au sein de la solution, renfermant le(s) réactif(s) en solution.

Ledit étage intermédiaire (autre mobile) assure un peu de pompage mais surtout une recirculation interne du mélange réactionnel

dans le réacteur (il permet d'augmenter le temps de séjour dudit mélange dans ledit réacteur).

Ledit étage supérieur (autre mobile) assure le pompage de la solution ayant réagi vers le(s) filtre(s) primaire(s). Le débit assuré doit  
5 être important afin de recycler en permanence le catalyseur vers le fond du réacteur.

Selon une variante de réalisation, aux fins précisées ci-dessus, lesdits étages intermédiaire et supérieur comportent des pales inclinées respectivement vers le bas et vers le haut.

10 Le dispositif de l'invention tel que décrit ci-dessus est avantageusement agencé dans une boucle de production de peroxyde d'hydrogène, par le procédé cyclique à l'anthraquinone, au niveau du réacteur d'hydrogénation de la solution de travail.

On se propose maintenant de reconsidérer l'invention, sous  
15 deux aspects de procédé et de dispositif, en référence aux figures annexées.

La Figure 1 illustre l'art antérieur le plus proche de ladite invention. Elle a été commentée dans la partie introductive du présent texte.

20 La Figure 2 illustre une variante préférée de mise en oeuvre de ladite invention. Elle est à considérer en parallèle avec ladite Figure 1.

La solution à faire réagir, WS, est amenée à un débit Q, grâce à la pompe P1. Elle est introduite dans le bas du réacteur après avoir été mélangée à une fraction de la solution ayant réagi WS', fraction recyclée à  
25 un débit Q'. On a vu qu'on a avantageusement  $Q' \geq 3 Q$ . Le mélange contient en outre séquentiellement le débit q de solution traitée et filtrée WS". Ce débit q a servi à laver séquentiellement le(s) filtre(s) primaire(s) F1.

Ledit mélange est mis à réagir en partie basse du réacteur 1  
30 avec le gaz G.

Les moyens d'agitation 2 dudit réacteur 1 sont du type optimum précisé ci-dessus. Ils comportent un étage inférieur ou mobile de dispersion 2', un étage intermédiaire 2" qui assure principalement une recirculation de la solution dans le réacteur 1 et un étage supérieur 2''' qui  
35 lui assure principalement le pompage de la solution ayant réagi WS'.

On peut schématiquement considérer que la pompe P1 assure la circulation du débit Q de solution WS tandis que l'étage supérieur 2<sup>ème</sup> des moyens d'agitation 2 assure, lui principalement, la circulation en boucle du débit Q' de solution WS'. Il n'est plus besoin d'une seconde pompe P2, selon la figure 1.

Au niveau des filtres primaires F1, il est mis en oeuvre une filtration mixte. Le débit Q de la solution WS' traverse lesdits filtres F1 tandis que le débit Q' de ladite solution WS' lèche tangentiellement lesdits filtres F1. Ledit débit Q de solution WS' traverse ensuite successivement les filtres secondaires F2 et F3. Sur la solution ayant réagi filtrée, il est prélevé le débit q pour la mise en oeuvre du lavage séquentiel, à contre-courant des filtres F1. Selon une autre variante, ledit débit q aurait pu être prélevé sur le débit Q d'alimentation en la solution WS à faire réagir (en amont de son mélange avec la solution recyclée).

La quantité de catalyseur entraîné au-delà des filtres primaires F1 est minimisée.

On se propose enfin d'illustrer l'invention par l'exemple ci-après.

Ladite invention a été mise en oeuvre, comme illustré sur la Figure 2, lors de l'hydrogénation catalytique ( $G = H_2$ , catalyseur = Pd supporté) d'une solution de travail (WS) utilisée pour la production de peroxyde d'hydrogène par le procédé cyclique à l'anthraquinone. Ladite production était mise en oeuvre au stade pilote avec un réacteur de 170 l.

Ledit réacteur était équipé d'un agitateur à trois étages, comprenant du bas vers le haut :

- une turbine Rushton à 6 pales fixes ;
- une turbine à 6 pales d'inclinaison variable entre 30 et 60° ;
- une hélice "Sabre".

Les débits étaient régulés comme suit :

$$Q_{WS} = 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q'_{WS'} = 3,5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$q_{WS''} = 2,8 \text{ m}^3/\text{h}$ , correspondant à une chasse sous pression d'un volume de liquide de 8 l, en 10s, toutes les 30min.

C'est dans les conditions précisées ci-dessus que les bons résultats énoncés en amont ont été obtenus :

- degré d'hydrogénation élevé de 10 à 15g/l ;

- lavage chimique et changement annuels des filtres primaires ;
- augmentation de la durée de vie des filtres secondaires.



## REVENDICATIONS

1. Procédé de réaction chimique entre un gaz (G) et au moins un composé en solution, mis en oeuvre en continu, dans un réacteur (1) agité, en présence d'un catalyseur solide maintenu, dispersé, en suspension au sein de la solution (WS) renfermant ledit composé ; ledit procédé comprenant :
- l'alimentation dudit réacteur (1), en sa partie basse, en ladite solution à faire réagir (WS) et en ledit gaz (G) ;
  - la mise en contact, au sein dudit réacteur (1), de ladite solution (WS), dudit gaz (G) et dudit catalyseur, aux fins de la mise en oeuvre de ladite réaction chimique ;
  - la récupération, en partie haute dudit réacteur (1), de la solution ayant réagi (WS') ;
  - la filtration de celle-ci (WS') par passage au travers successivement d'au moins un filtre primaire (F1) et d'au moins un filtre secondaire (F2+F3) ;
  - la récupération de la solution ayant réagi, ainsi débarrassée dudit catalyseur (WS'') ;
  - le contre-lavage séquentiel dudit(desdits) filtre(s) primaire(s) (F1) avec un débit (q) pulsé prélevé sur ladite solution ayant réagi filtrée (WS'') et/ou sur la solution d'alimentation à faire réagir (WS) ; ledit contre-lavage visant à renvoyer le catalyseur retenu sur le(s)dit(s) filtre(s) primaire(s) (F1) dans ledit réacteur (1) ; et
- étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre un recyclage d'une fraction de la solution ayant réagi (WS') vers la partie basse dudit réacteur (1), à un débit (Q') supérieur à celui (Q) d'alimentation dudit réacteur (1) en la solution à faire réagir (WS) ; ledit recyclage étant assuré par la mise en oeuvre, au sein dudit réacteur (1), d'une agitation adéquate et ladite fraction de la solution ayant réagi (WS') étant détournée, pour ledit recyclage, au niveau du(des)dit(s) filtre(s) primaire(s) (F1) et assurant ainsi un léchage tangentiel du(des)dit(s) filtre(s) primaire(s) (F1).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit débit (Q') de recyclage de la solution ayant réagi (WS') est de 3 à 10 fois

supérieur, avantageusement de 5 à 10 fois supérieur, audit débit (Q) d'alimentation dudit réacteur (1) en la solution à faire réagir (WS).

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite agitation adéquate, au sein dudit réacteur (1), assure, à la  
5 fois :

- la dispersion du gaz (G) et du catalyseur au sein de la solution (WS) ;

- l'effet de pompage escompté ;

- une recirculation interne de ladite solution (WS).

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit gaz (G) est de l'hydrogène ( $H_2$ ).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour l'hydrogénation d'au moins un dérivé de l'anthraquinone dans le cadre de la préparation de peroxyde  
15 d'hydrogène ( $H_2O_2$ ).

6. Dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant :

- un réacteur (1) équipé de moyens d'agitation (2), de moyens d'alimentation en solution (WS), de moyens d'alimentation en gaz (G) et  
20 de moyens pour délivrer la solution ayant réagi (WS') ; lesdits moyens d'alimentation en solution (WS) et en gaz (G) étant agencés en partie basse dudit réacteur (1) tandis que lesdits moyens pour délivrer la solution ayant réagi (WS') le sont en partie haute ;

- un ensemble de filtration (F1+F2+F3) monté, en sortie dudit  
25 réacteur (1), sur lesdits moyens pour délivrer la solution ayant réagi (WS') et comportant au moins un filtre primaire (F1) et au moins un filtre secondaire (F2+F3) ;

- des moyens pour mettre en oeuvre un contre-lavage séquentiel dudit(desdits) filtre(s) primaire(s) (F1) avec un débit (q) pulsé  
30 prélevé en aval dudit ensemble de filtration (F1+F2+F3) sur la solution ayant réagi filtrée (WS'') et/ou en amont dudit réacteur (1) sur la solution à faire réagir (WS) ;

ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens pour recycler, avec léchage tangentiel du(des)dit(s) filtre(s) primaire(s)  
35 (F1), un débit de solution ayant réagi (WS') vers le bas dudit réacteur (1)

et en ce que lesdits moyens d'agitation (2) dudit réacteur assurent, à eux seuls, ledit recyclage.

7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits moyens d'agitation (2) consistent en un agitateur à plusieurs  
5 étages.

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que lesdits moyens d'agitation (2) comprennent :

- un mobile de dispersion (2'), actif en partie basse du réacteur (1) ;
- 10 - un étage intermédiaire (2''), apte à assurer une recirculation interne dans le réacteur (1) et à contribuer au pompage de la solution ayant réagi (WS') vers le(s)dit(s) filtre(s) primaire(s) (F1) ;
- un étage supérieur (2'''), apte à assurer le pompage de ladite solution ayant réagi (WS') vers le(s)dit(s) filtre(s) primaire(s) (F1).

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdits étages intermédiaire (2'') et supérieur (2''') comportent des pales inclinées respectivement vers le bas et vers le haut.

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il est agencé dans une boucle de production de  
20 peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

1/1

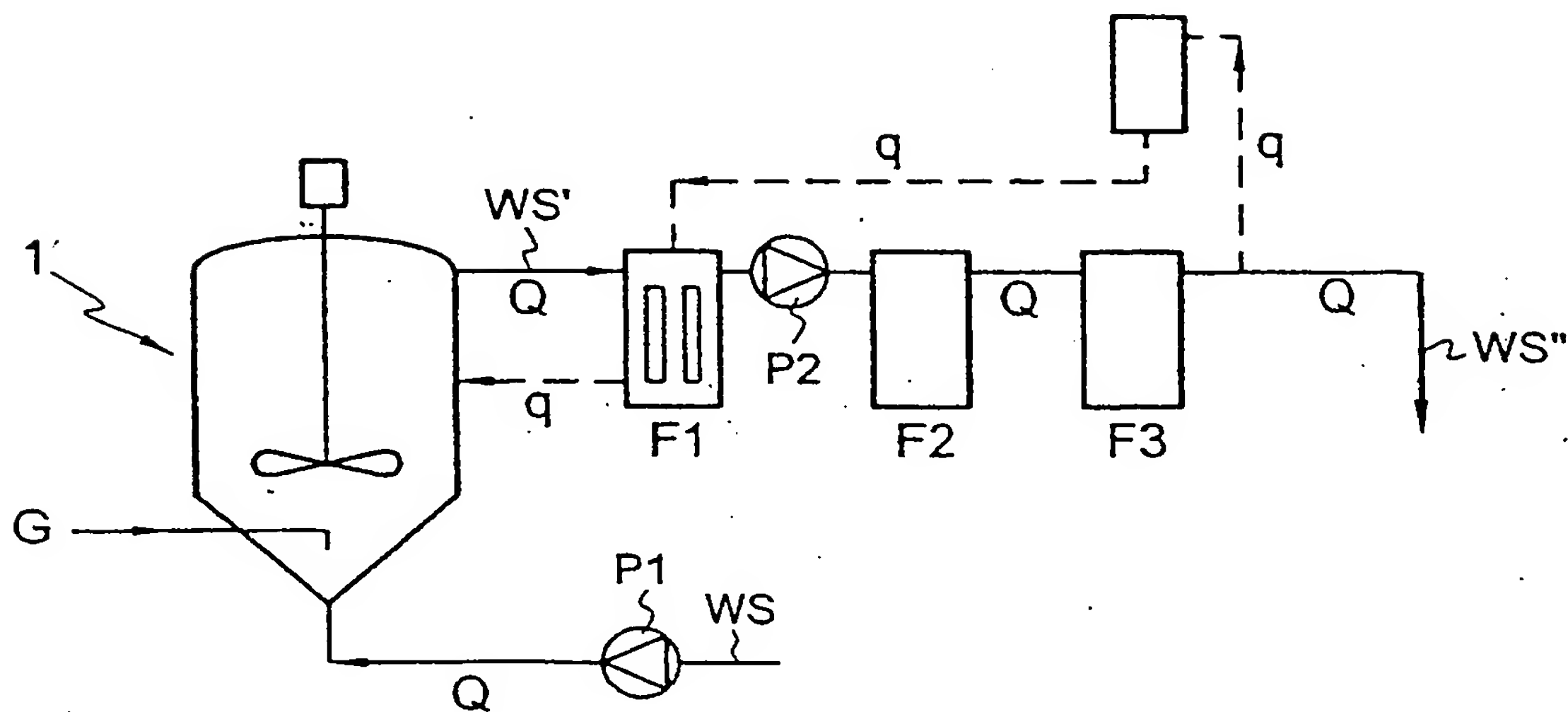


FIG.1  
ART ANTERIEUR

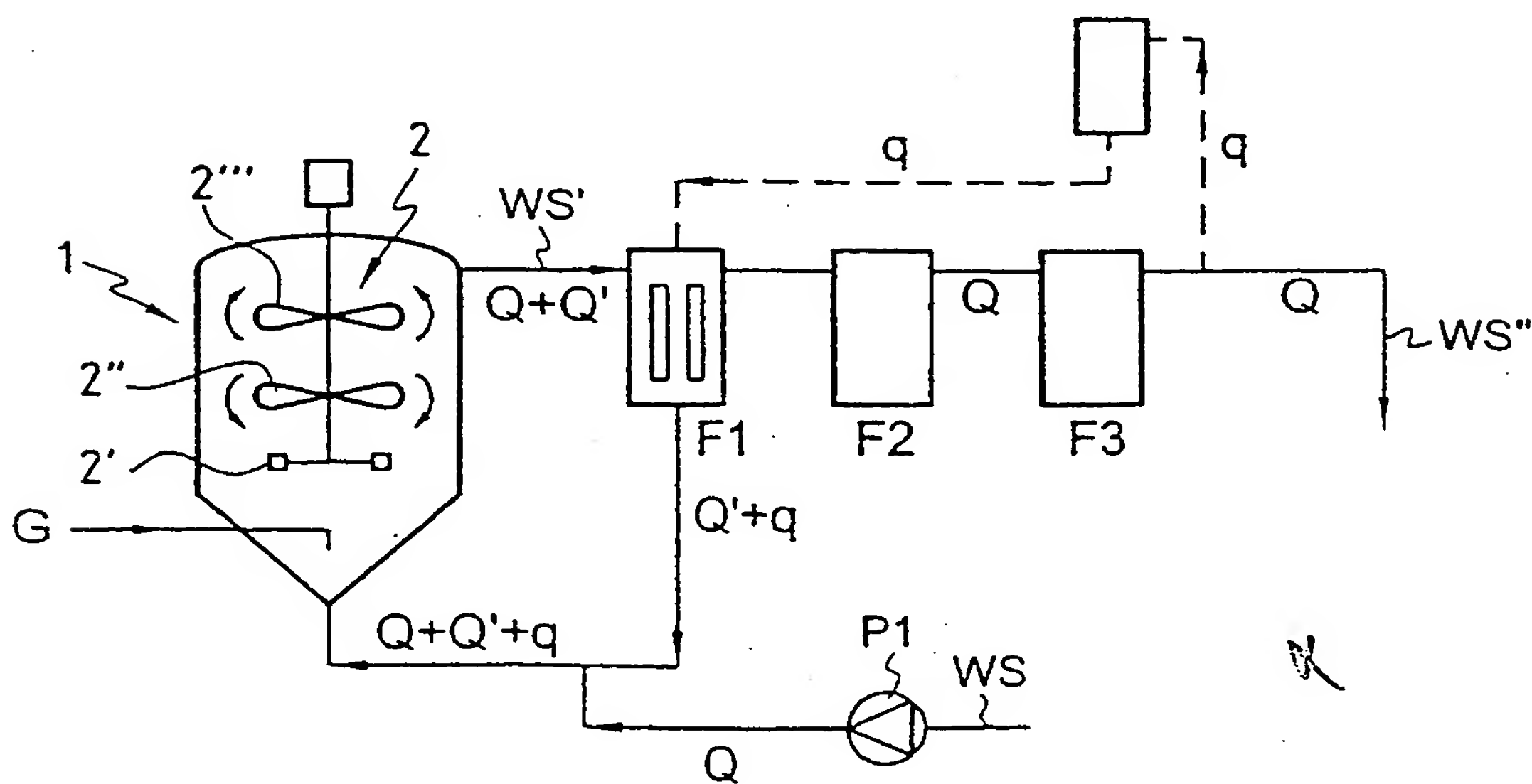


FIG.2

**BEST AVAILABLE COPY**  
**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/FR 02/04159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J8/22 B01J8/00 B01J19/18 C01B15/023

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 68519 A (ATOFINA) 20 September 2001 (2001-09-20) page 6, line 1 -page 10, line 13 figure 2	1-10
A	US 3 423 176 A (GERHARD KABISCH & HANS HERZOG) 21 January 1969 (1969-01-21)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2003

Date of mailing of the international search report

22/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, P



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04159

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0168519	A	20-09-2001	FR 2806399 A1	21-09-2001
			AU 3568501 A	24-09-2001
			EP 1263680 A1	11-12-2002
			WO 0168519 A1	20-09-2001
<hr/>				
US 3423176	A	21-01-1969	BE 690658 A	16-05-1967
			DE 1542089 A1	26-03-1970
			FR 1502281 A	18-11-1967
			GB 1115145 A	29-05-1968
			NL 6615197 A , B	05-06-1967
			SE 337372 B	09-08-1974

**BEST AVAILABLE COPY**

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/04159

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J8/22 B01J8/00 B01J19/18 C01B15/023

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01 68519 A (ATOFINA) 20 septembre 2001 (2001-09-20) page 6, ligne 1 -page 10, ligne 13 figure 2	1-10
A	US 3 423 176 A (GERHARD KABISCH & HANS HERZOG) 21 janvier 1969 (1969-01-21)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 avril 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/04/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thomasson, P

BEST AVAILABLE COPY

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De  de Internationale No

PCT/FR 02/04159

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0168519	A	20-09-2001	FR 2806399 A1	21-09-2001
			AU 3568501 A	24-09-2001
			EP 1263680 A1	11-12-2002
			WO 0168519 A1	20-09-2001
US 3423176	A	21-01-1969	BE 690658 A	16-05-1967
			DE 1542089 A1	26-03-1970
			FR 1502281 A	18-11-1967
			GB 1115145 A	29-05-1968
			NL 6615197 A , B	05-06-1967
			SE 337372 B	09-08-1971

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

YOUNG & RUBICAM